

Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit
5 Phosphonsäureester modifizierten siliciumorganischen Verbindungen durch Reaktion von Phosphonsäureestergruppen enthaltenen Silanen mit reaktiven Siliciumverbindungen.

Mit Phosphonsäureester modifizierte Silicone sind von großem
10 wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Beispielsweise können sie als Gleitmittel auf Metallen und Textilien, flammhemmende Zusätze, Haftvermittler, Zusätze für Kosmetika oder Waschmittel, Entschäumer, Trennmittel, Dämpfungsflüssigkeiten, Flüssigkeiten für Hitzeübertragungen, antistatische Mittel oder für Polituren und Beschichtungen eingesetzt
15 werden.

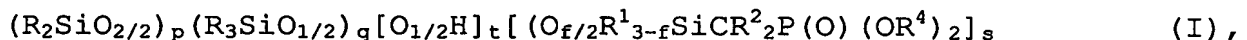
Mit Phosphor modifizierte Siloxane werden im Allgemeinen durch
Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlorpropyl-modifizierten
20 Siloxanen dargestellt, wie beispielsweise in Gallagher et al., J. Polym. Sci. Part A, Vol. 41, 48-59 (2003), beschrieben. Unglücklicherweise werden bei dieser Reaktion lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen benötigt, was zu Umlagerungen im Produkt und damit zu Ausbeuteverlusten sowie ungewünschten Nebenprodukten führt.
25

Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlormethyl-modifizierten Siloxanen wie in der Patentschrift US 2,768,193 oder von Gallagher et al. beschrieben, geht deutlich schneller, hat
30 jedoch den Nachteil, dass die so hergestellten Siloxane wegen ihres hohen Siedepunktes nur schwer destillativ gereinigt werden können. Jedoch verläuft auch diese Umsetzung langsam, da die Konzentration der reaktiven Gruppen durch Verdünnung mit

unreaktiven Dimethylsiloxo-Einheiten stark reduziert ist, wodurch Reaktionszeiten im Bereich von mehreren Stunden resultieren.

- 5 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen zur Verfügung zu stellen, mit dem ausgehend von kommerziell zugänglichen Chemikalien die mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxane möglichst einfach, mit kurzen Reaktionszeiten und in hohen Ausbeuten herstellbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel



worin

- 20 **R** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylen-Einheiten durch Gruppen -O-, -CO-,
- 25 -COO-, -OCO- oder -OCOO-, -S- oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,
- 30 **R¹** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen

jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylen-
 ethyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder
 -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen ei-
 ne oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten
 durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,

R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
 substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁴ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
 substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder substitu-
 ierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000
 C-Atomen,

R⁵ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
 substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000,

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000 ,

f die Zahl 1 oder 2 oder 3,

s eine ganze Zahl von mindestens 1 und

t 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 bedeuten, wobei

p+q eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein Silan der Formel



mit mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel



zur Reaktion gebracht werden,

wobei

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogenatom substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und

m eine ganze Zahl von 1 oder 2 bedeutet,

5

R , R^1 , R^2 , R^4 , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxane der
10 allgemeinen Formel (I) weisen eine Phosphonsäureesterfunktion auf, die über ein C-Atom durch eine Si-C-P-Bindung an ein Siliciumatom der Siliconverbindung gebunden sind.

Die Reste R können gleich oder verschieden, substituiert oder
15 unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R weist vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, vorzugsweise unsubstituiert.

20 Vorzugsweise ist R ein geradkettiger oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkylrest, wobei der Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Vinyl- und Trifluorpropylrest besonders bevorzugt sind.

Die Reste R^1 können gleich oder verschieden, substituiert oder
25 unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^1 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{10} -Alkylrest oder Phenylrest, insbesondere verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_3 -Alkylrest, der substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R^1 ein Methylrest oder E-
30 thylrest.

Die Reste R^2 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesät-

tigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^2 ist vorzugsweise ein C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt ist R^2 Wasserstoffatom.

- 5 Die Reste R^3 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^3 ist vorzugsweise ein C_1 - C_5 -Alkylrest oder Wasserstoffatom, insbesondere C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt ist R^3 ein Methyl- oder Ethylrest.
- 10

Die Reste R^4 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^4 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Arylrest. Besonders bevorzugt ist R^4 ein Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest. R^4 kann gegebenenfalls noch Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoffatom oder Stickstoffatom oder andere funktionelle Gruppen enthalten.

15

20

Die Reste R^5 sind vorzugsweise Wasserstoffatom oder ein unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{10} -Alkylrest.

Vorzugsweise ist p eine ganze Zahl von 3 bis 1000, insbesondere von 5 bis 500.

25

Vorzugsweise bedeutet m 1 oder 2, insbesondere 2.

Vorzugsweise ist q 0 oder 2.

30

Vorzugsweise ist s eine ganze Zahl von 1 bis 50, insbesondere von 2 bis 10.

Vorzugsweise ist t 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 0, 1 oder 2.

Vorzugsweise ist die Summe $p + q$ eine ganze Zahl von mindestens 2, insbesondere mindestens 3.

5

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Silane der Formel (III) sind $\text{H}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

$(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

10

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$,

$(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$,

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ und

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Silanen der Formel (III) um $\text{H}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

$(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wobei $\text{H}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

20

$(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und

$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silane der Formel (III) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliciumchemie

25

bekannten Verfahren hergestellt werden. So können die eingesetzten Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) einfach und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden Chloralkyl(alkoxy)silane mit Trialkylphosphiten hergestellt werden, wie es beispielsweise in der Patentschrift US 2,7681,93 beschrieben wird.

30

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Siliciumverbindungen der Formel (IV) sind $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,

$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{55}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{150}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{50}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$, $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_5\text{C}_6)\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_5\text{C}_6)\text{SiO}_{2/2}]_{35}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{SiO}_{2/2}]_{25}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 5 $[(\text{H}_3\text{C})(\text{F}_3\text{H}_4\text{C}_3)\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_3\text{C}_2)\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$ und
 $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H})\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten
 Siliciumverbindungen der Formel (IV) um $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 10 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{55}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{150}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$ und
 $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{50}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$, wobei $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$ und $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{55}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$ besonders bevor-
 zugt sind.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Siliciumverbindungen der For-
 mel (IV) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der
 Siliciumchemie bekannten Verfahren hergestellt werden.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Siliciumverbindung der
 Formel (III) in Mengen von bevorzugt 0,5 bis 80 Gewichtsteilen,
 besonders bevorzugt von 2 bis 50 Gewichtsteilen, jeweils bezo-
 gen auf 100 Gewichtsteile der Verbindung der allgemeinen Formel
 (IV), eingesetzt.

25

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Silane der allgemei-
 nen Formel (III) mit Siliciumverbindungen der allgemeinen For-
 mel (IV) umgesetzt. Dabei kann die Reaktion unter milden Bedin-
 gungen stattfinden, die eine Reaktion einer Si-OH-Gruppe am Si-
 30 loxan der allgemeinen Formel (IV) mit dem Silan der allgemeinen
 Formel (III) stattfinden lässt, ohne dass Si-O-Si-Bindungen des
 Siloxans der Formel (IV) gebrochen und ggf. neu geknüpft wer-
 den. Dabei kann vorteilhafterweise z.T. auf die Verwendung spe-

zieller Katalysatoren verzichtet werden. Die erfindungsgemäße Reaktion verläuft jedoch unter Verwendung von Katalysatoren, insbesondere solchen, die nach dem Stand der Technik zur Herstellung von Alkoxy-terminierten Siloxanen oder zur Beschleunigung der Reaktion von Alkoxysilanen, beispielsweise in RTV-1 Massen, verwendet werden, schneller und vollständiger. Es können jedoch auch andere Katalysatoren, wie z.B. Phosphorsäuren oder teilveresterte Phosphorsäuren wie z.B. Isopropylphosphat verwendet werden.

10

Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysator eingesetzt wird, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,0005 bis 10 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt um 0,005 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Verbindung der allgemeinen Formel (IV).

15

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 200°C, besonders bevorzugt von 30 bis 100°C, durchgeführt.

20

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck von 0,01 bis 2000 hPa, besonders bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Gegebenenfalls können Schutzgase wie z.B. Stickstoff, Edelgase oder Kohlendioxid verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre sollte vorteilhafterweise in den Grenzen von 0 bis 30 Vol.-% gehalten werden. Die Erzeugung explosionsfähiger Gemische sollte aus sicherheitstechnischen Gründen vermieden werden.

25

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung entstehende Spaltprodukte, wie z.B. Alkohol, können während oder nach der Umsetzung von der Reaktionsmischung auf bekannte Art und Weise entfernt wer-

30

den, wie beispielsweise destillativ unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl unter Einbeziehung
5 von Lösungsmitteln durchgeführt werden oder aber auch ohne die Verwendung von Lösungsmitteln, wobei die Reaktion ohne zusätzliche Lösungsmittel bevorzugt ist.

Falls beim erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel eingesetzt
10 werden, handelt es sich bevorzugt um inerte, insbesondere aprotische, Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Heptan oder Decan und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol. Ebenfalls können Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, *tert.*-Butylme-
15 thylether (MTBE) oder Ketone wie Aceton oder 2-Butanon (MEK) verwendet werden. Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich besonders bevorzugt um organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 150°C bei 1000
20 hPa.

Die Menge und Art des Lösungsmittels wird bevorzugt so gewählt, dass eine ausreichende Homogenisierung der Reaktionsmischung gewährleistet wird.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wie z.B. unter Stickstoff.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten
30 kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in jeweils dafür geeigneten Reaktoren durchgeführt werden.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden je nach Bedingungen cyclische, lineare oder verzweigte Produkte erhalten, die je nach Gehalt an Phosphonsäureestergruppen Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen. Dabei steigt mit zunehmendem Gehalt an Phosphonsäureestergruppen im Siloxan die Lös-
- 10 lichkeit in polaren Lösungsmitteln an. Die Emulgierbarkeit in Wasser ist deutlich erhöht. Bei der Herstellung von Emulsionen können gegebenenfalls zusätzliche Emulgatoren nach dem Stand der Technik verwendet werden, wobei diese entweder ionische oder nicht-ionische Emulgatoren sein können. Die Verbindungen
- 15 der allgemeinen Formel (I), welche durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, bilden aber auch ohne den Einsatz von zusätzlichen Emulgatoren stabile Emulsionen in Wasser. Dies ist vor allem im Textil- und Kosmetikbereich von Interesse.
- 20 Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte werden in hohen Ausbeuten, bevorzugt größer 90 %, erhalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher mit Phosphonsäure-

25 ester modifizierte Siloxane eingesetzt worden sind, wie z.B. Beschichtungen von z.B. Textilien oder Kunststoffen oder als Additive im Kunststoff- oder Kosmetikbereich.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach

30 in der Durchführung ist und das Reaktionsprodukt keinen weiteren aufwändigen Reinigungsprozesse mehr durchlaufen muss.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass keine weiteren niedermolekularen cyclischen Siloxanverbindungen entstehen, die aufwändig abdestilliert werden müssen.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den Vorteil, dass kurze Reaktionszeiten erreichbar sind und dass die verwendeten Edukte in einer ausreichenden Reinheit zur Verfügung stehen und die Umsetzung zum Endprodukt in Ausbeuten von besonders bevorzugt > 95 % erfolgt und somit keine weiteren Verunreinigungen
10 entfernt werden müssen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also
15 bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

20

Herstellung von Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxy-methylsilan (Silan A)

- In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol)
25 Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden 46,4 g Chlormethyldimethoxymethylsilan (0,3 mol) (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch
30 30 Minuten auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 133°C und einem Vakuum von 12 mbar 58,6 g Diethoxy-phosphorig-

ester-methyl-dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98 %, Ausbeute: 76 % d. Th.) abdestilliert.

Herstellung von Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (Silan B)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 124,5 g (0,75 mol) Triethylphosphit (P(OEt)_3 , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 69,3g Chlormethyldimethylmethoxysilan (0,5 mol) (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 Minuten auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 118 - 122°C und einem Vakuum von 11 mbar 100,4 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (0,42 mol, GC 98,2 %, Ausbeute: 83,6 % d. Th.) abdestilliert.

Herstellung von Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (Silan C)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 112,2 g (0,675 mol) Triethylphosphit (P(OEt)_3 , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 76,8 g Chlormethyltrimethoxysilan (0,45 mol) (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 Minuten auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 135 - 138°C und einem Vakuum von 12 mbar 105,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (0,39 mol, GC 97,4 %, Ausbeute: 86,2 % d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 1

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 26,1 g Diethoxy-phosphorigestermethyl-dimethoxymethylsilan (0,10 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan A" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 220 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=1100 g/mol; 0,2 mol) langsam zuge-

10 tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 239 g Poly-((diethoxy-phosphorigestermethyl)-methylsiloxan-co-dimethylsiloxan) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2500 g/mol.

15 Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem zwei Polydimethylsiloxan-Ketten über eine Diethoxy-phosphorigestermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden sind.

Beispiel 2

20 In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 48,9 g Diethoxy-phosphorigestermethyl-dimethylmethoxysilan (0,20 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 110 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=1100 g/mol; 0,1 mol) langsam zuge-

25 tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 153 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestermethyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1500 g/mol.

30 Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem

an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigestertermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

5 Beispiel 3

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 48,9 g Diethoxy-phosphorigestertermethyl-dimethylmethoxysilan (0,20 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 300 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=3000 g/mol; 0,1 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 240 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 343 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestertermethyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 3600 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigestertermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

Beispiel 4

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,9 g Diethoxy-phosphorigestertermethyl-dimethylmethoxysilan (0,02 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 108 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=10800 g/mol; 0,01 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 300 Minu-

ten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 110 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestertermethyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 12300 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigestertermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

10 Beispiel 5

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 26,1 g Diethoxy-phosphorigestertermethyl-dimethoxymethylsilan (0,10 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 110 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=1100 g/mol; 0,1 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 121 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestertermethyl-Gruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 10060 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem in einer langen Polydimethylsiloxan-Kette periodisch eine Diethoxy-phosphorigestertermethyl)-methylsiloxan-Einheit eingebaut ist.

Beispiel 6

30 In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,9 g Diethoxy-phosphorigestertermethyl-dimethylmethoxysilan (0,02 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorge-

legt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% eines teilveresterten Phosphorsäureester mit Polyalkylenoxid-Einheiten (käuflich erhältlich unter der Marke ARLYPON® bei der Fa. Cognis) als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 108 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=10800 g/mol; 0,01 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 300 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 110 g eines Polydimethylsiloxan mit
Diethoxy-phosphorigester-methyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 10900 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigester-methyl-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

Beispiel 7

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 27,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (0,1 mol, GC 98%), dessen
Herstellung oben unter "Silan C" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 390 g eines einseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (hergestellt durch anionische Polymerisation von D3-Cyclen, M=1300 g/mol; 0,3 mol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 280 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 308 g eines Polydimethylsiloxan mit einer Diethoxy-phosphorigester-methyl-Gruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 4200 g/mol. Es handelt sich dabei um ein sternförmiges Blockcopolymer, bei dem an ei-

ner Diethoxy-phosphorigester-methyl)-siloxan-Einheit in der Mitte drei Polydimethylsiloxan-Ketten angebunden sind.

Beispiel 8

- 5 Zur Herstellung von Siloxan-Wasser Emulsionen wurden jeweils 30 g eines erfindungsgemäß funktionalisierten bzw. nicht-funktionalisierten Siloxans mit 70 ml Wasser versetzt und mit einem schnelllaufenden Rührer, einem sog. Ultra-Turrax für 30 Sekunden homogenisiert bzw. emulgiert. Man erhielt dabei jeweils
- 10 milchige Systeme, bei denen die Zeit bis zur Entmischung gemessen wurde. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1:

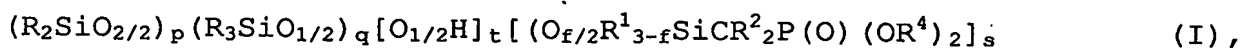
Tabelle 1

Siliconöl	Aussehen	Phasentrennung nach
Beispiel 2	Milchig	> 20 Tage
Bis-OH-terminiert (M = 1100 g/mol)	Milchig	3 Tagen
Beispiel 3	Milchig	5 Tage
Bis-OH-terminiert (M = 3000 g/mol)	Milchig	1 Tag
Beispiel 4	Milchig	3 Tage
Bis-OH-terminiert (M = 10800 g/mol)	Milchig	1 Tag

- 15 Es zeigte sich, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen als Emulsion in Wasser eine deutlich höhere Stabilität aufweisen gegenüber den entsprechenden nicht-funktionellen Siliconölen mit gleichem Molekulargewicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel



worin

R ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCOO-, -S- oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,

R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁴ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen,

R⁵ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000,

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000 ,

5 **f** die Zahl 1 oder 2 oder 3,

s eine ganze Zahl von mindestens 1 und

t 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 bedeuten, wobei

p+q eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

10 dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein Silan der Formel



15

mit mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel



20 zur Reaktion gebracht werden,

wobei

R³ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogenatom substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

25 und

m eine ganze Zahl von 1 oder 2 bedeutet,

R, R¹, R², R⁴, p, q, f und **s** die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

30

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe **p + q** eine ganze Zahl von mindestens 2 ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es in Anwesenheit von Katalysator durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
5 dadurch gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen von 0 bis 200°C durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in Schutzgasatmosphäre durchge-
10 führt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/30 C08G77/395

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 768 193 A (GILBERT ALFRED R) 23 October 1956 (1956-10-23) claims 6,10; examples 1,2	1,3-5
A	US 2 843 615 A (LINVILLE ROBERT G) 15 July 1958 (1958-07-15) page 1, column 1, line 70 - column 2, line 5; claim 1; example 14	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2005

Date of mailing of the international search report

02/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012201

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2768193	A	23-10-1956	NONE	
US 2843615	A	15-07-1958	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012201

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/30 C08G77/395

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 768 193 A (GILBERT ALFRED R) 23. Oktober 1956 (1956-10-23) Ansprüche 6,10; Beispiele 1,2	1,3-5
A	US 2 843 615 A (LINVILLE ROBERT G) 15. Juli 1958 (1958-07-15) Seite 1, Spalte 1, Zeile 70 - Spalte 2, Zeile 5; Anspruch 1; Beispiel 14	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2768193	A	23-10-1956	KEINE	
US 2843615	A	15-07-1958	KEINE	